

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

World Organization for Intellectual Property
PCT International Office
INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED BASED ON THE AGREEMENT
CONCERN- ING COOPERATION IN THE PATENT AREA (PCT)

(51) International Patent Classification ⁵: A1 (11) International publication number: **WO 97/25143**

BO1J 29/04, C07D 301/10, C01B 15/029 (43) International publication date: July 17, 1997

(21) International reference: PCT/EP97/00011 (81) Designated states: AU, BG, BR, CA, CN, CZ,

(22) International date: January 3, 1997 (01/03/97) GE, HU, IL, JP, KR, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, DE,

DK, (30) Priority data: 196 00 708.9 ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, January 11, 1996 (01/11/96) DE SE).

(71) Applicant(s) (for all designated states) Published except US): BASF AG [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). With international search report. Before the expiration of the deadline allowed for modifying the claims. Publication will be repeated in case (72) there are modifications.

Inventor(s); and
(75) Inventor(s)/Applicant(s) (only for US): Mueller, Ulrich [DE/DE]; Birkenweg 16, D-67434 Neustadt (DE), Schulz, Michael [DE/DE]; Dhauner Strasse 39, D-67067 Ludwigshafen, (DE), Gehrer, Eugen [DE/DE]; Londoner Ring 2, D-67069 Ludwigshafen (DE), Grosch, Georg, Heinrich [DE/DE]; Berliner Strasse 16, D-67098 Bad Duerkheim (DE), Harder, Wolfgang [DE/DE]; Bergwaldstrasse 16, D-69469 Weinheim (DE), Dembowski, Juergen [DE/DE]; Schillerstrasse 30, D-67307 Goellheim (DE).

(74) Mutual attorney: BASF AG, D-67056 Ludwigshafen (DE).

(54) Title **OXIDATION CATALYST CONTAINING LANTHANIDE METALS, METHOD OF PRODUCING SAID CATALYST AND OXIDATION PROCESS INVOLVING USE OF SAID CATALYST**

- (57) An oxidation catalyst based on titanium or vanadium silicalites with zeolite structure is characterized in that it contains 0.01-20 wt.-% of one or more lanthanide metals from the group lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium, promethium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium and lutetium.

Oxidation Catalyst Containing Lanthanoid Metals. Process for its Preparation and Oxidation Process Using the Oxidation Catalyst

Description

The present invention concerns a new oxidation catalyst based on titanium or vanadium silicalites with a zeolite structure and containing lanthanoid metals, a process for preparing such an oxidation catalyst as well as various oxidation processes using this oxidation catalyst.

Among others, platinum metals containing titanium silicalites are well known as oxidation catalysts. Thus, in the literature citation J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1992, pages 1446-1447 (1) there is a description of the hydroxylation of benzene and hexane via palladium-containing titanium silicalites with an MFI structure. JP-OS 92/352771 (2) concerns the preparing of propylene oxide from propene, hydrogen and oxygen using a palladium-containing titanium silicalite catalyst.

Such oxidation catalysts known from the prior art have shortcomings, however. Frequently the catalysts are only suitable for a narrowly defined application purpose. Selectivity, conversion, space-time yield or shelf life are often also parameters which need improving. In palladium-containing titanium silicalites the hydrogenation reaction in the presence of hydrogen constitutes a problem not to be underestimated. Oxidation catalysts with improved properties are mentioned in the republished German patent application P 44 25 672.8 (3).

Lanthanoid metals for catalysis of oxidation reactions in the homogeneous operating mode, that is to say, in solutions in low carboxylic acids and dichloromethane are mentioned by Yamanaka et al. in Chemistry Letters, 1994, pages 1717-1720 (4). For example, chlorides are used of Eu, La, Sm and Ce with Zn and acetic acid in the presence of O₂. The epoxidation of

hexene, styrene and cyclohexene was studied as reactions with admittedly short running times of only one second.

In J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1995, pages 1185-1186 (5) the same authors describe in particular the synthesizing of propylene oxide with the homogeneous, catalytic system mentioned in (4). Yields of 2.2% propylene oxide are achieved here in short-term tests under 10 bars of propylene and 4 bars of oxygen. The disadvantage here, however is the large amount of zinc acetate as well as the use of dichloromethane as an ecologically risky halogen-containing solvent.

Mixtures of palladium with europium or ytterbium on SiO_2 as carrier material are mentioned as a heterogeneous catalytic system in the hydrogenation of propene into propane by Imamura et al. in J. Chem. Soc., Faraday Trans., 90 (1994), pages 2119-2124 (6). Here lanthanoids are said to be necessary for a fast absorption of hydrogen during hydrogenation.

The problem of the present invention was to make available a universally applicable, easy-to-prepare and efficient oxidation catalyst which no longer has the disadvantages of the prior art.

In a surprising way it was found that heterogenocatalytically without zinc and acetic acid propylene oxide is obtained from propene if lanthanoids and titanium or vanadium silicalites with a zeolite structure are joined together into a new kind of catalyst and therefore a reaction mixture of olefin, oxygen and hydrogen is made to react. The advantage turns out to be that an efficient direct oxidation may occur without salt occurring or organic coupling products being produced.

Accordingly, the present invention concerns an oxidation catalyst based on titanium or

vanadium silicalites with zeolite structure which is characterized by containing 0.01 to 20 wt.-% of one or several lanthanoid metals from the group of lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium, promethium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium and lutetium. In a preferred embodiment the lanthanoid metals in each case are present in at least two different bond-energy states. In the sense of the invention, it is namely especially advantageous if the oxidation catalyst, prior to its being used, contains the lanthanoid metals in the said special modification of the mixture of various bond-energy states. The various bond-energy states formally correspond to various oxidation stages of the metals. In a preferred embodiment there are two, three, four or five various bond-energy states present.

In the presence of two different bond-energy states this may be, for example a mixture of species of the oxidation stages + 3 and + 1, + 3 and + 2 or + 3 and + 4. Both species are normally present in a ratio of 5:95 to 95:5, especially 10:90 to 90:10.

When three different bond-energy states are present this may be, for example a mixture of species of the oxidation stage + 1, + 2 and +3 or + 2, + 3 and + 4. The three species are normally present in the ratio of (0.05-20):(0.05-20):1, especially (0.1-10):(0.1-10):1.

In addition, mixtures may also be present of four or more different oxidation stages, for example of 0, + 1, + 2 and +3 or 0, + 1, + 2 and + 4 or 0, + 2, + 3 and + 4 or 0, + 1, + 3 and + 4 or 0, + 1, + 2, + 3 and + 4. Here the species are present in weight ratios similar to one another just as in mixtures of two or three different oxidation stages.

Among the lanthanoid metals europium is preferred. In an especially preferred embodiment the europium is present in two or three different bond-energy states.

The bond-energy states on the surface of the catalyst may be most simply characterized by

X-ray photoelectron microscopy (XPS). Thus, in a typical mixture of at least two europium species the corresponding values for the energies of Eu $3d_{5/2}$ state at 1134.8 are ± 1.0 eV and at 1125.5 they are ± 1.0 eV.

The well known titanium or vanadium silicalites with a zeolite structure, preferably with a "pentasil" zeolite structure, especially the types with X-ray graphic coordination for the MFI, MEL or MFI/MEL mixed structure form the basis for the oxidation catalyst of the invention. Zeolites of this type are described, for example by W. M. Meier and D. H. Olson in "Atlas of Zeolite Structure Types". Butterworths, second edition, 1987. Also conceivable are zeolites containing titanium with the structure ZSM-48, ZSM-12, mordenite, ferrierite or beta-zeolite. In addition, according to EP-A 670 286 or US-A 5 057 296 mesoporous materials containing titanium are also applicable.

In the oxidation catalyst of the invention the titanium of the silicalite may be partly or totally replaced by vanadium. The molar ratio of titanium and/or vanadium with respect to the sum of silicon plus titanium and/or vanadium, as a rule, lies within the range of 0.01:1 to 0.1:1.

The concentration of the said lanthanoid metals in the oxidation catalyst of the invention is 0.01 to 20 wt.-%, preferably 0.1 to 10 wt.-%, especially 0.2 to 5 wt.-% with respect to the total weight of the oxidation catalyst.

In addition to being modified with the said lanthanoid metals, the oxidation catalyst of the invention may be additionally modified with one or several elements from the group iron, cobalt, nickel, rhenium, silver, gold, ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium and platinum. These elements are then usually contained in an amount of 0.01 to 10 wt.-%, especially 0.05 to 5 wt.-% with respect to the total of the oxidation catalyst.

The oxidation catalyst of the invention is advantageously prepared by impregnating or reacting titanium or vanadium silicalites with zeolite structure with salt solutions or chelate complexes of the lanthanoid metals. For the preferred embodiment with lanthanoid metals of at least two different bond-energy states this preferred method of preparation is also characterized by adjusting the necessary distribution of the bond-energy states of the lanthanoid metals following the impregnation or reaction by means of suitable reducing or oxidizing conditions.

Thus the applying of the lanthanoid metals, for example by impregnating with a lanthanoid metal salt solution from a pure aqueous, pure alcoholic or aqueous-alcoholic mixture may take place at temperatures of 20 to 90°C, especially 30 to 55°C. Supercritical gasses may also be used as solvents. The corresponding chlorides or acetates may be used here, for example as salts, in the case of europium we should mention europium(III) chloride and europium(III) acetate. At this point the amount of metal salts should be selected in such a way that in the resulting oxidation catalyst concentrations of 0.01 to 20 wt.-% lanthanoid metal are achieved.

The reaction with corresponding chelate complexes of the lanthanoid metals in nonpolar solvents is also possible here, perhaps with acetyl acetonates, acetonyl acetonates or phosphine complexes.

In an especially preferred embodiment for the preparing of the oxidation catalyst of the invention with lanthanoid metals of at least two different bond-energy states impregnation is carried out with salt solutions of the lanthanoid metals in higher oxidation stages and the catalyst is then hydrogenated in a hydrogen atmosphere and this mode of preparation is characterized by carrying out the hydrogenation at temperatures 20 to 120°C, especially 25 to 100°C, above all 30 to 70°C.

The above-mentioned titanium or vanadium silicalites with a zeolite structure, especially here those with an MFI-pentasil-zeolite structure are prepared, as a rule, by crystallizing a synthesis gel consisting of water, a titanium or vanadium source and silicon dioxide in a suitable way with the adding of organic compounds containing nitrogen ("pattern compounds") under hydrothermal conditions and if necessary with the addition of ammonia, alkali or fluoride as mineralizers. By way of organic compounds which contain nitrogen, one may use, for example 1,6-diaminohexane or salts or the free hydroxide of tetraalkyl ammonium, especially tetrapropyl ammonium.

In the preparing of titanium or vanadium silicalites a contamination must be avoided with larger amounts of alkaline earth or alkaline-earth metal compounds; alkaline concentrations (especially of sodium or potassium) < 100 ppm are worth striving for in order later on to obtain a sufficiently active oxidation catalyst.

The crystallization of the phase-pure structure of the titanium or vanadium silicalite with an MFI structure preferably takes place at temperatures of 140-190°C, especially 160-180°C within a time span of two to seven days and already after about four days well crystallized product is obtained. By means of vigorous stirring and a high pH of, for example 12-14 during the crystallization the duration of the synthesis on the one hand and the crystallite size on the other hand can be clearly reduced.

Primary crystallites of 0.05 to 0.5 μm are especially advantageous, for example, especially however those with sizes of less than 0.2 μm particle diameters on average.

After crystallization the titanium or vanadium silicalite can be filtered off, washed and dried at 100-120°C using known methods.

In order to remove the amine or tetraalkyl ammonium compounds still present in the pores, the material may also be subjected to a thermal treatment in the air or under nitrogen. At this point it is advantageous to burn off the template under conditions which limit the rising of the temperature to values $< 550^{\circ}\text{C}$.

In order to modify the oxidation catalyst of the invention, in addition to the already mentioned additions of lanthanoid metals and various elements the methods known from the current prior art for deforming may be used with the additional help of a binder, ion exchange and surface modification, for example by means of chemical vapor deposition (CVD) or chemical derivatization such as perhaps silylation.

IR spectroscopy may be used for examining for the presence of the catalytic functions necessary for an oxidation reaction: at 550 cm^{-1} and 960 cm^{-1} significant bands appear, for example in zeolites with an MFI structure containing titanium which indicate the presence of the desired solid-crystallinity as well as the required oxygen activity.

The oxidation catalyst of the invention may be used with good effect in a series of oxidation reactions. Of special interest here are the epoxidation of olefins and the preparation of hydrogen peroxide.

Therefore, the subject matter of the present invention is also a process for preparing epoxides from olefins, hydrogen and oxygen which is characterized by reacting the olefins heterogeno-catalytically using the oxidation catalyst of the invention.

Depending on the olefin to be reacted, the epoxidation based on the invention may be carried out in the liquid phase, in the gaseous phase or even in the supercritical phase. In liquids it is preferred using the catalyst here as a suspension, whereas in a gaseous phase or in a

supercritical procedure a solid bed arrangement is advantageous.

If the epoxidation is undertaken in the liquid phase then it is preferred working at a pressure of 1 to 10 bars and a suspension operation in the presence of solvents. Alcohols are suitable as solvent(s), for example methanol, ethanol, iso-propanol or tertiary butanol or mixtures thereof and especially water. Mixtures of the said alcohols with water may also be used. In certain cases the use of water or solvent systems containing water brings about a clear increase of selectivity of the desired epoxide as opposed to pure alcohols as solvent.

As a rule, the epoxidation of the invention is undertaken at temperatures of -5 to 70°C , especially 20 to 50°C . The molar ratio of hydrogen to oxygen may be varied usually within the range of $\text{H}_2:\text{O}_2 = 1:10$ to $1:1$ and especially preferably $1:5$ to $1:1$. As a rule, the molar ratio of oxygen to olefin is $1:1$ to $1:20$, preferably $1:1.5$ to $1:10$. Any desired inert gas may be used as carrier gas. The molar ratio of olefin to carrier gas, as a rule, is then $50:1$ to $1:10$, especially $20:1$ to $1:1$.

In addition to nitrogen and carbon dioxide one may use as inert carrier gas noble gasses such as helium, neon, argon, krypton or xenon and saturated or unsaturated hydrocarbons with 1 to 8, especially 1 to 6, above all 1 to 4 C atoms, for example methane, ethane, propane, n-butane, iso-butane, n-pentane, iso-pentane, neo-pentane, n-hexane, 2-methyl pentane, 3-methyl pentane, 2,2-dimethyl butane, 2,3-dimethyl butane, n-heptane, n-octane, cyclohexane, cyclopentane, benzene, toluene, xylenes or ethyl benzene. Nitrogen and saturated C_1 to C_6 hydrocarbons are preferred as inert carrier gas. Mixtures of the enumerated, inert carrier gasses may also be used.

Especially during the epoxidation of propene based on the invention propane may be added so that with a corresponding excess of carrier gas the upper explosion limits of mixtures of

propene, propane, hydrogen and oxygen are safely exceeded and no dangerous mixture may form either in the reactor or even in the supply lines and bleed-off lines.

The applied olefin may be any desired organic compound which contains at least one ethyl-enically unsaturated double bond. It may be of an aliphatic, aromatic or cycloaliphatic nature, it may consist of a linear or of a branched structure. The olefin preferably contains 2 to 30 C atoms. More than one ethylenically unsaturated double bond may be present, perhaps in dienes or trienes. The olefin may additionally contain functional groups such as halogen atoms, carboxyl groups, carbon ester functions, hydroxyl groups, ether bridges, sulfide bridges, carbonyl functions, cyano groups, nitro groups or amino groups.

Typical examples of such olefins are ethylene, propene, 1-butene, cis- and trans-2-butene, 1,3-butadiene, pentenes, isoprene, hexenes, octenes, nonenes, decenes, undecenes, dodecenes, cyclo-pentene, cyclohexene, dicyclopentadiene, methylene cyclopropane, vinyl cyclohexane, vinyl cyclo-hexene, allyl chloride, acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, vinyl acetic acid, allyl alcohol, alkyl acrylates, alkyl methacrylates, oleic acid, linoleic acid, linolenic acid, esters and glycerides of such unsaturated fatty acids, styrene, alpha-methyl styrene, divinyl benzene, indene and stilbene. Mixtures of the said olefins may also be epoxidized based on the process of the invention.

The process of the invention is especially suitable for epoxidizing propene into propylene oxide.

The subject matter of the present invention is also a process for preparing hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen which is characterized by carrying out the reaction heterogenocatalytically using the oxidation catalyst of the invention.

Just as in the epoxidation based on the invention, one may also work here in a liquid phase in the suspension mode or in the gaseous phase or in the supercritical phase with a solid bed arrangement. With respect to the temperature and solvent to be applied and inert carrier gas, the same is true as was stated there also. The pressure in the system containing a carrier gas may amount to 100 bars. The molar ratio of $H_2:O_2$ usually is 1:15 to 1:1, especially 1:10 to 1:1.

It is also possible to regenerate the oxidation catalyst of the invention in a simple way. Deactivated catalysts can be made into an active form by burning the carbon deposits off in a controlled way in the temperature range from 350 to 650°C and subsequent reduction with hydrogen, for example.

With a thin deposit the catalyst may also be regenerated by a simple washing process. The washing process may be carried out in the neutral, acidic or basic pH range, depending on the need. The catalytic activity may also be regenerated, if necessary, by means of a mineral-acidic hydrogen peroxide solution.

The following examples are intended to describe the invention in greater detail with its being understood that this in no way constitutes a limitation, however.

Example 1

This example describes the crystallization of a titanium silicalite.

For this purpose 455 g of tetraethylorthosilicate was introduced into a four-necked flask (two liter content) and from a dropping funnel within 30 minutes it was mixed with 15 g of tetraisopropyl-orthotitanate with stirring (250 rpm, flat paddle agitator). A colorless, clear mixture formed. It was then mixed with 800 g of a 20 wt.-% aqueous tetrapropyl ammonium

hydroxide solution (alkali concentration < 10 ppm) and stirred for another hour. At 90 to 100°C the alcohol mixture (about 450 g) formed by hydrolysis was distilled off. It was filled with 1.5 liters of deionized water and the slightly opaque sol formed in the meantime was introduced into a 2.5 liter stirring autoclave. At a heating rate of 3°C/minute the sealed autoclave (anchor agitator, 200 rpm) was brought up to a reaction temperature of 175°C. After 92 hours the reaction was finished. The cooled reaction mixture (white suspension) was centrifuged off and washed neutral with water several times. The resulting solid was dried at 110°C within 24 hours (weighed sample 149 g). Then under air at 500°C within five hours the template still present in the zeolite was burned off (calcination loss: 14 wt.-%).

The pure-white product, based wet-chemical analysis, had a titanium concentration of 1.5 wt.-% and a residual alkali content (potassium) below < 0.01 wt.-%. The yield (calculated with respect to applied SiO₂) amounted to 97%. The crystallite size was about 0.1-0.15 µm and IR the product showed typical bands at 960 cm⁻¹ and 550 [cm]⁻¹.

Example 2

For the impregnation with europium a white suspension was first prepared from 0.522 g of europium(III) chloride and 50 g of ammonia solution (25 wt.-% in water) with stirring at room temperature. In a round flask 30 g of the freshly prepared titanium silicalite of Example 1 was suspended in 130 g of deionized water. To this was added the total amount of the prepared Eu-ammonia suspension and it was stirred for one hour in the rotation evaporator at room temperature under normal pressure. The suspension was then concentrated by evaporation and dried at 60°C under a vacuum (19 mbars). The white product was further used directly for the

reduction.

In a laboratory rotary kiln (quartz glass, diameter 5 cm, length of the heating zone 20 cm) 20 g of the Eu-impregnated product was reduced within 90 minutes at a temperature of 50°C with a gas mixture of 20 l/h of nitrogen and 1 l/h of hydrogen with a rotation of the furnace of 50 rpm.

The finished product had a bright color. The europium concentration was determined wet-chemically to be 0.69 wt.-%.

Example 3

The reaction of hydrogen and oxygen into hydrogen peroxide in a suspension operation was studied at 25-30°C with the catalyst of Example 2 in a pressure apparatus protected against explosion.

For this purpose 0.1 g of catalyst was suspended in the pressure reactor in 10 ml of methanol as solvent and treated at room temperature with 0.1 l/min of hydrogen for 30 minutes. Afterwards pressure was used to introduce 40 bars of nitrogen into the reactor and with pressure regulation 10 ml/min of hydrogen was injected as well as 100 ml/min of oxygen for 4.5 hours.

Titrametrically by means of iodometry 0.44 wt.-% hydrogen peroxide was analyzed in the reaction discharge.

Example 4

This example explains the single-stage preparation of propylene oxide (PO) from propene, hydrogen and oxygen in the catalyst prepared based on Examples 1 and 2 with methanol/water as solvent.

In a glass compression reactor in 60 ml of methanol as solvent 2 g of catalyst from Example 2 was suspended with constant stirring. At 50°C and at a pressure of 5 bars a gas mixture was introduced made up of 5 l/h of propene, 0.25 l/h of hydrogen, 1 l/h of oxygen and 0.5 l/h of nitrogen.

Analyses for PO content were carried out in the waste gas (6.8 l/h) gas-chromatographically over a time span of 21 hours. After 7 hours the PO values were 71 ppm, after 11 hours they were 178 ppm, after 13 hours they were 240 ppm and after 19 hours they were 280 ppm.

Throughout the total period propane was measured constantly with a 0.22 vol.-% and therefore it corresponds to the impurity level present in the applied propene.

Patent Claims

1. Oxidation catalyst based on titanium or vanadium silicalites with zeolite structure, characterized by having a concentration of 0.01 to 20 wt.-% of one or several lanthanoid metals from the group lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium, promethium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium and lutetium.

2. Oxidation catalyst of claim 1, characterized by the lanthanoid metals being present in each case in at least two different bond-energy states.

3. Oxidation catalyst of claim 2 with a europium concentration of 0.01 to 20 wt.-%, characterized by the europium being present in two or three different bond-energy states.

4. Oxidation catalyst of claims 1 through 3 with an added content of one or several elements from the group iron, cobalt, nickel, rhenium, silver, gold, ruthenium, rhodium,

palladium, osmium, iridium and platinum.

5. Oxidation catalyst of claims 1 through 4 with a molar ratio of titanium and/or vanadium to the sum of silicon plus titanium and/or vanadium of 0.01:1 to 0.1:1.

6. Process for preparing an oxidation catalyst of claims 2 through 5 by impregnating or reacting titanium or vanadium silicalites with zeolite structure with salt solutions or chelate complexes of lanthanoid metals, characterized by adjusting the required distribution of the bond-energy states of the lanthanoid metals by means of suitable reducing or oxidizing conditions following the impregnation or reaction.

7. Process for preparing an oxidation catalyst of claim 6 by impregnating with salt solutions the lanthanoid metals in higher oxidation stages and subsequent hydrogenation of the dried catalyst in a hydrogen atmosphere, characterized by carrying out the hydrogenation at temperatures of 2 to 120°C.

8. Process for preparing epoxides from olefins, hydrogen and oxygen, characterized by reacting the olefins heterogenocatalytically using an oxidation catalyst of claims 1 through 5.

9. Process for preparing epoxides based on claim 8, characterized by carrying out the reaction in the presence of water.

10. Process for preparing propylene oxide based on claim 8 or 9.

11. Process for preparing hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen, characterized by carrying out the reaction heterogenocatalytically using an oxidation catalyst based on claims 1 through 5.



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | |
|---|--|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B01J 29/04, C07D 301/10, C01B 15/029 | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/25143 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Juli 1997 (17.07.97) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/00011 (22) Internationales Anmeldedatum: 3. Januar 1997 (03.01.97) (30) Prioritätsdaten: 196 00 708.9 11. Januar 1996 (11.01.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER, Ulrich [DE/DE]; Birkenweg 16, D-67434 Neustadt (DE). SCHULZ, Michael [DE/DE]; Dhauner Strasse 39, D-67067 Ludwigshafen (DE). GEHRER, Eugen [DE/DE]; Londoner Ring 2, D-67069 Ludwigshafen (DE). GROSCH, Georg, Heinrich [DE/DE]; Berliner Strasse 16, D-67098 Bad Dürkheim (DE). HARDER, Wolfgang [DE/DE]; Bergwaldstrasse 16, D-69469 Weinheim (DE). DEMBOWSKI, Jürgen [DE/DE]; Schillerstrasse 30, D-67307 Gollheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE). | (81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> | |
| (54) Title: OXIDATION CATALYST CONTAINING LANTHANIDE METALS, METHOD OF PRODUCING SAID CATALYST AND OXIDATION PROCESS INVOLVING USE OF SAID CATALYST (54) Bezeichnung: OXIDATIONSKATALYSATOR MIT EINEM GEHALT AN LANTHANOIDMETALLEN, VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG UND OXIDATIONSVERFAHREN UNTER VERWENDUNG DES OXIDATIONSKATALYSATORS (57) Abstract An oxidation catalyst based on titanium or vanadium silicalites with zeolith structure is characterised in that it contains 0.01-20 wt % of one or more lanthanide metals from the group lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium, promethium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium and lutetium. (57) Zusammenfassung Oxidationskatalysator auf Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaliten mit Zeolith-Struktur, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 0,01 bis 20 Gew.-% an einem oder mehreren Lanthanoidmetallen aus der Gruppe Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Promethium, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium. | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AM | Armenien | GB | Vereinigtes Königreich | MX | Mexiko |
| AT | Österreich | GE | Georgien | NE | Niger |
| AU | Australien | GN | Guinea | NL | Niederlande |
| BB | Barbados | GR | Griechenland | NO | Norwegen |
| BE | Belgien | HU | Ungarn | NZ | Neuseeland |
| BF | Burkina Faso | IE | Irland | PL | Polen |
| BG | Bulgarien | IT | Italien | PT | Portugal |
| BJ | Benin | JP | Japan | RO | Rumänien |
| BR | Brasilien | KE | Kenya | RU | Russische Föderation |
| BY | Belarus | KG | Kirgisistan | SD | Sudan |
| CA | Kanada | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KR | Republik Korea | SG | Singapur |
| CG | Kongo | KZ | Kasachstan | SI | Slowenien |
| CH | Schweiz | LI | Liechtenstein | SK | Slowakei |
| CI | Côte d'Ivoire | LK | Sri Lanka | SN | Senegal |
| CM | Kamerun | LR | Liberia | SZ | Swasiland |
| CN | China | LK | Litauen | TD | Tschad |
| CS | Tschechoslowakei | LU | Luxemburg | TG | Togo |
| CZ | Tschechische Republik | LV | Lettland | TJ | Tadschikistan |
| DE | Deutschland | MC | Monaco | TT | Trinidad und Tobago |
| DK | Dänemark | MD | Republik Moldau | UA | Ukraine |
| EE | Estland | MG | Madagaskar | UG | Uganda |
| ES | Spanien | ML | Mali | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| FI | Finnland | MN | Mongolei | UZ | Usbekistan |
| FR | Frankreich | MR | Mauretanien | VN | Vietnam |
| GA | Gabon | MW | Malawi | | |

Oxidationskatalysator mit einem Gehalt an Lanthanoidmetallen,
Verfahren zu seiner Herstellung und Oxidationsverfahren unter
Verwendung des Oxidationskatalysators

5

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen Oxidationskataly-
sator auf Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaliten mit Zeolith-
10 Struktur und einem Gehalt an Lanthanoidmetallen, ein Verfahren
zur Herstellung eines solchen Oxidationskatalysators sowie ver-
schiedene Oxidationsverfahren unter Verwendung dieses Oxidations-
katalysators.

15 Als Oxidationskatalysatoren sind unter anderem Platinmetalle ent-
haltende Titansilikalite bekannt. So wird in der Literaturstelle
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1992, S. 1446 - 1447 (1) die
Hydroxylierung von Benzol und Hexan über palladiumhaltigen Titan-
silikaliten mit MFI-Struktur beschreiben. Die JP-OS 92/352771 (2)
20 betrifft die Herstellung von Propylenoxid aus Propen, Wasserstoff
und Sauerstoff unter Verwendung eines palladiumhaltigen Titansi-
likalit-Katalysators.

Derartige aus dem Stand der Technik bekannte Oxidationskatalysa-
25 toren weisen jedoch Nachteile auf. Vielfach sind die
Katalysatoren nur für einen eng begrenzten Anwendungszweck ge-
eignet. Selektivität, Umsatz, Raum-Zeit-Ausbeute oder Lebensdauer
sind auch noch oft verbesserungsbedürftige Parameter. Bei
palladiumhaltigen Titansilikaliten stellt die Hydrierreaktion in
30 Gegenwart von Wasserstoff ein nicht zu unterschätzendes Problem
dar. Oxidationskatalysatoren mit verbesserten Eigenschaften nennt
die nachveröffentlichte deutsche Patentanmeldung
P 44 25 672.8 (3).

35 Lanthanoidmetalle zur Katalyse von Epoxidations-Reaktionen in ho-
mogener Fahrweise, d.h. in Lösungen in niederen Carbonsäuren und
Dichlormethan, nennen Yamanaka et al. in Chemistry Letters, 1994,
S. 1717 - 1720 (4). Beispielsweise werden Chloride des Eu, La, Sm
und Ce mit Zn und Essigsäure in Gegenwart von O₂ eingesetzt. Als
40 Reaktionen mit allerdings kurzen Laufzeiten von nur einer Stunde
wurde die Epoxidation von Hexen, Styrol und Cyclohexen unter-
sucht.

Speziell die Synthese von Propylenoxid mit dem in (4) genannten
45 homogenen katalytischen System beschreiben die gleichen Autoren
in J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1995, S. 1185 - 1186 (5). Dabei
werden in Kurzzeitversuchen unter 10 bar Propylen und 4 bar Sau-

erstoff Ausbeuten von 2,2 % an Propylenoxid erreicht. Nachteilig sind jedoch hierbei der hohe Anfall an Zinkacetat sowie die Verwendung von Dichlormethan als ökologisch bedenkliches halogenhaltiges Lösungsmittel.

5

Mischungen von Palladium mit Europium oder Ytterbium auf SiO_2 als Trägermaterial werden als heterogenes Katalysatorsystem bei der Hydrierung von Propen zu Propan von Imamura et al. in J. Chem. Soc., Faraday Trans., 90 (1994), S. 2119 - 2124 (6) genannt. Da-
10 bei sollen die Lanthanoide für eine schnelle Aufnahme des Wasserstoffs bei der Hydrierung notwendig sein.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, einen universell verwendbaren, einfach herzustellenden und effizient wirkenden Oxida-
15 tionskatalysator bereitzustellen, der die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr aufweist.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß man auf heterogenkatalytischem Weg ohne Zink und Essigsäure Propylenoxid aus Propen
20 erhält, wenn man Lanthanoide und Titan- oder Vanadiumsilikalite mit Zeolith-Struktur zu einem neuartigen Katalysator zusammenfügt und damit eine Reaktionsmischung aus Olefin, Sauerstoff und Wasserstoff umsetzt. Als Vorteil ergibt sich, daß ohne Salzanfall oder entstehende organische Koppelprodukte eine effiziente
25 Direktoxidation erfolgen kann.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung einen Oxidationskatalysator auf Basis von Titan- oder Vanadiumsilikatiten mit Zeolith-Struktur, welcher durch einen Gehalt von 0,01 bis 20 Gew.-%
30 an einem oder mehreren Lanthanoidmetallen aus der Gruppe Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Promethium, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium gekennzeichnet ist. In einer bevorzugten Ausführungsform liegen die Lanthanoidmetalle jeweils in mindestens
35 zwei verschiedenen Bindungsenergiezuständen vor. Im Sinne der Erfindung ist es nämlich besonders vorteilhaft, wenn der Oxidationskatalysator vor seinem Einsatz die Lanthanoidmetalle in der genannten speziellen Modifikation der Mischung aus verschiedenen Bindungsenergiezuständen enthält. Die verschiedenen Bindungs-
40 energiezustände entsprechen formell verschiedenen Oxidationsstufen der Metalle. In einer bevorzugten Ausführungsform liegen zwei, drei, vier oder fünf verschiedene Bindungsenergiezustände vor.

45 Beim Vorliegen von zwei verschiedenen Bindungsenergiezuständen kann dies beispielsweise eine Mischung aus Species der Oxidationsstufe + 3 und + 1, + 3 und + 2 oder + 3 und + 4 sein.

3

Die beiden Species liegen normalerweise im Verhältnis von 5 : 95 bis 95 : 5, insbesondere 10 : 90 bis 90 : 10 vor.

Beim Vorliegen von drei verschiedenen Bindungsenergiezuständen
5 kann dies beispielsweise eine Mischung aus Species der Oxidationsstufe + 1, + 2 und + 3 oder + 2, + 3 und + 4 sein. Die drei Species liegen normalerweise im Verhältnis von (0,05-20) : (0,05-20) : 1, insbesondere (0,1-10) : (0,1-10) : 1 vor.

10 Es können weiterhin auch Mischungen aus vier oder mehr verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen, beispielsweise aus 0, + 1, + 2 und + 3 oder 0, + 1, + 2 und + 4 oder 0, + 2, + 3 und + 4 oder 0, + 1, + 3 und + 4 oder 0, + 1, + 2, + 3 und + 4. Die Species liegen hierbei in ähnlichen Gewichtsverhältnissen zueinander wie bei
15 den Mischungen aus 2 oder 3 verschiedenen Oxidationsstufen vor.

Unter den Lanthanoidmetallen wird Europium bevorzugt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform liegt das Europium in zwei oder drei verschiedenen Bindungsenergiezuständen vor.

20

Die Bindungsenergiezustände an der Oberfläche des Katalysators können am einfachsten durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) charakterisiert werden. So liegen bei einer typischen Mischung von mindestens zwei Europiumspecies die entsprechenden

25 Werte für die Energien des Eu 3d_{5/2}-Zustandes bei 1134,8 ± 1,0 eV und 1125,5 ± 1,0 eV.

Die Basis für den erfindungsgemäßen Oxidationskatalysator bilden bekannte Titan- oder Vanadiumsilikalite mit Zeolith-Struktur,

30 vorzugsweise mit Pentasil-Zeolith-Struktur, insbesondere die Typen mit röntgenographischer Zuordnung zur MFI-, MEL- oder MFI/MEL-Mischstruktur. Zeolithe dieses Typs sind beispielsweise in W.M. Meier und D.H. Olson, "Atlas of Zeolite Structure Types", Butterworths, 2nd Ed., 1987, beschrieben. Denkbar sind weiterhin
35 titanhaltige Zeolithe mit der Struktur des ZSM-48, ZSM-12, Mordenit, Ferrierit oder β -Zeolith. Ferner sind mesoporöse titanhaltige Materialien nach EP-A 670 286 oder US-A 5 057 296 einsetzbar.

40 Im erfindungsgemäßen Oxidationskatalysator kann das Titan des Silikalits teilweise oder vollständig durch Vanadium ersetzt sein. Das molare Verhältnis von Titan und/oder Vanadium zur Summe aus Silicium plus Titan und/oder Vanadium liegt in der Regel im Bereich von 0,01 : 1 bis 0,1 : 1.

45

4

Der Gehalt an den genannten Lanthanoidmetallen im erfindungsgemäßen Oxidationskatalysator beträgt 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Oxidationskatalysators.

5

Außer mit den genannten Lanthanoidmetallen kann der erfindungsgemäße Oxidationskatalysator noch zusätzlich mit einem oder mehreren Elementen aus der Gruppe Eisen, Kobalt, Nickel, Rhenium, Silber, Gold, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin modifiziert sein. Diese Elemente sind dann üblicherweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Oxidationskatalysators, enthalten.

15 Der erfindungsgemäße Oxidationskatalysator wird zweckmäßigerweise durch Imprägnieren oder Umsetzen von Titan- oder Vanadiumsilikaliten mit Zeolith-Struktur mit Salzlösungen oder Chelatkomplexen der Lanthanoidmetalle hergestellt. Für die bevorzugte Ausführungsform mit Lanthanoidmetallen mindestens zwei verschiedener Bindungsenergiezustände ist diese bevorzugte Herstellweise zusätzlich dadurch gekennzeichnet, daß man im Anschluß an die Imprägnierung bzw. Umsetzung durch geeignete reduzierende oder oxidierende Bedingungen die erforderliche Verteilung der Bindungsenergiezustände der Lanthanoidmetalle einstellt.

25

So kann das Aufbringen der Lanthanoidmetalle beispielsweise durch Imprägnieren mit einer Lanthanoidmetallsalzlösung aus rein wäßriger, rein alkoholischer oder wäßrig-alkoholischer Mischung bei Temperaturen von 20 bis 90°C, insbesondere 30 bis 55°C, erfolgen. Ebenso können überkritische Gase als Lösungsmittel eingesetzt werden. Als Salze können dabei z. B. die entsprechenden Chloride oder Acetate eingesetzt werden, im Fall von Europium sollen hier Europium(III)-chlorid und Europium(III)-acetat genannt werden. Hierbei ist die Menge der Metallsalze so zu wählen, daß auf dem resultierenden Oxidationskatalysator Konzentrationen von 0,01 bis 20 Gew.-% an Lanthanoidmetall erzielt werden.

Ebenso kommt hier die Umsetzung mit entsprechenden Chelatkomplexen der Lanthanoidmetalle in unpolaren Lösungsmitteln in Betracht, etwa mit Acetylacetonaten, Acetonylacetonaten oder Phosphinkomplexen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird zur Herstellung des erfindungsgemäßen Oxidationskatalysators mit Lanthanoidmetallen mindestens zwei verschiedener Bindungsenergiezustände mit Salzlösungen der Lanthanoidmetalle in höheren Oxidationsstufen imprägniert und anschließend der getrocknete Katalysator

5

in einer Wasserstoffatmosphäre hydriert, wobei diese Herstellweise dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Hydrierung bei Temperaturen von 20 bis 120°C, insbesondere 25 bis 100°C, vor allem 30 bis 70°C, durchführt.

5

Die vorgenannten Titan- oder Vanadiumsilikalite mit Zeolith-Struktur, insbesondere hierbei solche mit MFI-Pentasil-Zeolith-Struktur, werden in der Regel hergestellt, indem man ein Synthesegel, bestehend aus Wasser, einer Titan- bzw. Vanadium-
10 quelle und Siliciumdioxid, in geeigneter Weise unter Zusatz von organischen stickstoffhaltigen Verbindungen ("Schablonen-Verbindungen") unter hydrothermalen Bedingungen und gegebenenfalls unter Zusatz von Ammoniak, Alkali oder Fluorid als Mineralisatoren kristallisiert. Als organische stickstoffhaltige
15 Verbindungen kommen beispielsweise 1,6-Diaminohexan oder Salze oder das freie Hydroxid von Tetraalkylammonium, speziell von Tetrapropylammonium, in Betracht.

Bei der Herstellung der Titan- bzw. Vanadiumsilikalite muß eine
20 Verunreinigung mit größeren Mengen an Alkali- oder Erdalkalimetallverbindungen vermieden werden; Alkaligehalte (insbesondere an Natrium oder Kalium) < 100 ppm sind erstrebenswert, um später einen ausreichend aktiven Oxidationskatalysator zu erhalten.

25 Die Kristallisation der phasenreinen Struktur des Titan- bzw. Vanadiumsilikalits mit MFI-Struktur erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von 140-190°C, insbesondere 160-180°C, innerhalb einer Zeitdauer von 2 bis 7 Tagen, wobei bereits nach ca. 4 Tagen gut kristallines Produkt erhalten wird. Durch starkes Rühren und
30 einen hohen pH-Wert von beispielsweise 12-14 während der Kristallisation kann die Synthesedauer einerseits und die Kristallitgröße andererseits deutlich verringert werden.

Von Vorteil sind beispielsweise Primärkristallite von 0,05 bis
35 0,5 µm, insbesondere aber solche mit Größen von weniger als 0,2 µm im mittleren Partikeldurchmesser.

Nach der Kristallisation kann der Titan- bzw. Vanadiumsilikalit nach an sich bekannten Methoden abfiltriert, gewaschen und bei
40 100-120°C getrocknet werden.

Zur Entfernung der in den Poren noch vorliegenden Amin- oder Tetraalkylammoniumverbindungen kann das Material noch einer thermischen Behandlung an Luft oder unter Stickstoff unterzogen werden.
45 den. Dabei ist es vorteilhaft, das Abbrennen des Templates unter

Bedingungen vorzunehmen, die den Temperaturanstieg auf Werte < 550°C begrenzen.

Zur Modifizierung des erfindungsgemäßen Oxidationskatalysators
5 können außer den schon genannten Zusätzen von Lanthanoidmetallen und sonstigen Elementen die nach dem derzeitigen Stand der Technik bekannten Methoden der Verformung unter Zuhilfenahme eines Binders, des Ionenaustausches und der Oberflächenmodifizierung, beispielsweise über chemical vapor deposition (CVD) oder chemi-
10 sche Derivatisierung wie etwa Silylierung, zum Einsatz gelangen.

Das Vorliegen der für eine Oxidationsreaktion benötigten Katalysatorfunktionen kann durch IR-Spektroskopie geprüft werden: bei 550 cm⁻¹ und bei 960 cm⁻¹ treten bei titanhaltigen Zeolithen
15 mit MFI-Struktur beispielsweise signifikante Banden auf, die das Vorliegen der erwünschten Festkörper-Kristallinität sowie der benötigten Oxidationsaktivität anzeigen.

Der erfindungsgemäße Oxidationskatalysator kann bei einer Reihe
20 von Oxidationsreaktionen mit guter Wirkung eingesetzt werden. Von besonderem Interesse sind hier die Epoxidierung von Olefinen und die Herstellung von Wasserstoffperoxid.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen, Wasserstoff und Sauerstoff, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Olefine heterogenkatalytisch unter Verwendung des erfindungsgemäßen Oxidationskatalysators umsetzt.

30 Abhängig vom umzusetzenden Olefin kann die erfindungsgemäße Epoxidierung in flüssiger Phase, in der Gasphase oder auch in überkritischer Phase durchgeführt werden. Dabei wird der Katalysator bei Flüssigkeiten vorzugsweise als Suspension eingesetzt, während bei Gasphasen- oder überkritischer Fahrweise eine Fest-
35 bettanordnung von Vorteil ist.

Wird die Epoxidierung in flüssiger Phase vorgenommen, arbeitet man vorteilhafterweise bei einem Druck von 1 bis 10 bar und in einer Suspensionsfahrweise in Gegenwart von Lösungsmitteln. Als
40 Lösungsmittel eignen sich Alkohole, z. B. Methanol, Ethanol, iso-Propanol oder tert.-Butanol oder Mischungen hieraus, und insbesondere Wasser. Man kann auch Mischungen der genannten Alkohole mit Wasser einsetzen. In bestimmten Fällen bewirkt die Verwendung von Wasser oder wasserhaltigen Lösungsmittelsystemen eine deutli-
45 che Selektivitätssteigerung des gewünschten Epoxids gegenüber den reinen Alkoholen als Lösungsmittel.

Die erfindungsgemäße Epoxidierung wird in der Regel bei Temperaturen von - 5 bis 70°C, insbesondere 20 bis 50°C, vorgenommen. Das Molverhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff kann üblicherweise im Bereich $H_2 : O_2 = 1 : 10$ bis $1 : 1$ variiert werden und ist besonders günstig bei $1 : 5$ bis $1 : 1$. Das molare Verhältnis von Sauerstoff zu Olefin liegt in der Regel bei $1 : 1$ bis $1 : 20$, vorzugsweise $1 : 1,5$ bis $1 : 10$. Als Trägergas kann ein beliebiges Inertgas zugefahren werden. Das molare Verhältnis Olefin zu Trägergas liegt dann in der Regel bei $50 : 1$ bis $1 : 10$, insbesondere bei $20 : 1$ bis $1 : 1$.

Als inertes Trägergas eignen sich neben Stickstoff und Kohlendioxid Edelgase wie Helium, Neon, Argon, Krypton oder Xenon und gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 8, insbesondere 1 bis 6, vor allem 1 bis 4 C-Atomen, z.B. Methan, Ethan, Propan, n-Butan, iso-Butan, n-Pentan, iso-Pentan, neo-Pentan, n-Hexan, 2-Methylpentan, 3-Methylpentan, 2,2-Dimethylbutan, 2,3-Dimethylbutan, n-Heptan, n-Octan, Cyclohexan, Cyclopentan, Benzol, Toluol, Xylol oder Ethylbenzol. Bevorzugt werden Stickstoff und gesättigte C_1 - bis C_6 -Kohlenwasserstoffe als inertes Trägergas. Es können auch Mischungen der aufgezählten inertesten Trägergase eingesetzt werden.

Speziell bei der erfindungsgemäßen Epoxidierung von Propen kann man Propan hinzufahren, so daß bei einem entsprechenden Überschuß an Trägergas obere Explosionsgrenzen von Gemischen aus Propen, Propan, Wasserstoff und Sauerstoff sicher überschritten werden und sich sowohl im Reaktor als auch in Zu- und Ableitungen kein explosionsfähiges Gemisch bilden kann.

Das eingesetzte Olefin kann eine beliebige organische Verbindung sein, die mindestens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthält. Sie kann aliphatischer, aromatischer oder cycloaliphatischer Natur sein, sie kann aus einer linearen oder einer verzweigten Struktur bestehen. Vorzugsweise enthält das Olefin 2 bis 30 C-Atome. Mehr als eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung kann vorhanden sein, so etwa in Dienen oder Trienen. Das Olefin kann zusätzlich funktionelle Gruppen wie Halogenatome, Carboxylgruppen, Carbonesterfunktionen, Hydroxylgruppen, Etherbrücken, Sulfidbrücken, Carbonylfunktionen, Cyanogruppen, Nitrogruppen oder Aminogruppen enthalten.

Typische Beispiele für derartige Olefine sind Ethylen, Propen, 1-Buten, cis- und trans-2-Buten, 1,3-Butadien, Pentene, Isopren, Hexene, Octene, Nonene, Decene, Undecene, Dodecene, Cyclopenten, Cyclohexen, Dicyclopentadien, Methylencyclopropan, Vinylcyclohexan, Vinylcyclohexen, Allylchlorid, Acrylsäure, Methacrylsäure,

8

Crotonsäure, Vinylessigsäure, Allylalkohol, Alkylacrylate, Alkylmethacrylate, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Ester und Glyceride derartiger ungesättigter Fettsäuren, Styrol, α -Methylstyrol, Divinylbenzol, Inden und Stilben. Auch Mischungen der genannten

5 Olefine können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren epoxidiert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich in besonderem Maße für die Epoxidierung von Propen zu Propylenoxid.

10

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid aus Wasserstoff und Sauerstoff, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Umsetzung heterogenkatalytisch unter Verwendung des erfindungsgemäßen

15 Oxidationskatalysators durchführt.

Wie bei der erfindungsgemäßen Epoxidierung kann man auch hier in flüssiger Phase in Suspensionsfahrweise oder in der Gasphase oder in überkritischer Phase mit einer Festbettanordnung arbeiten. Be-

20 züglich der Temperatur und mitzuverwendender Lösungsmittel und inerten Trägergase gilt ebenfalls das dort Gesagte. Der Druck kann in einem tränergashaltigen System bis zu 100 bar betragen. Das molare Verhältnis von H_2 : O_2 liegt üblicherweise bei 1 : 15 bis 1 : 1, insbesondere 1 : 10 bis 1 : 1.

25

Eine Regenerierung des erfindungsgemäßen Oxidationskatalysators ist ebenfalls in einfacher Weise möglich. Desaktivierte Katalysatoren können durch kontrolliertes Abbrennen von Kohlenstoffbelegungen im Temperaturbereich von 350 bis 650 °C und nach-

30 folgende Reduktion mit beispielsweise Wasserstoff wieder in eine aktive Form zurückgeführt werden.

Bei geringer Belegung kann der Katalysator auch durch einen einfachen Waschprozeß wieder regeneriert werden. Je nach Bedarf kann

35 der Waschvorgang im neutralen, sauren oder basischen pH-Bereich durchgeführt werden. Gegebenenfalls kann auch mittels einer mineralsauren Wasserstoffperoxidlösung die Katalysatoraktivität wieder regeneriert werden.

40 Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher beschreiben, ohne daß jedoch dadurch eine Einschränkung zu verstehen wäre.

45

Beispiel 1

Dieses Beispiel beschreibt die Kristallisation eines Titansilikalits.

- 5 Dazu wurden in einem Vierhalskolben (2 l Inhalt) 455 g Tetraethylorthosilikat vorgelegt und aus einem Tropftrichter innerhalb von 30 min mit 15 g Tetraisopropylorthotitanat unter Rühren (250 U/min, Blattrührer) versetzt. Es bildete sich eine farblose, klare Mischung. Abschließend versetzte man mit 800 g einer 20 gew.-%igen wäßrigen Tetrapropylammoniumhydroxid-Lösung (Alkaligehalt < 10 ppm) und rührte noch eine Stunde nach. Bei 90°C bis 100°C wurde das durch Hydrolyse gebildete Alkoholgemisch (ca. 450 g) abdestilliert. Man füllte mit 1,5 l deionisiertem Wasser auf und gab das mittlerweile leicht opaque Sol in einen 2,5 l-fassenden Rührautoklaven. Mit einer Heizrate von 3 °C/min wurde der verschlossene Autoklav (Ankerrührer, 200 U/min) auf eine Reaktionstemperatur von 175°C gebracht. Nach 92 Stunden wurde die Reaktion beendet. Das erkaltete Reaktionsgemisch (weiße Suspension) wurde abzentrifugiert und mehrfach mit Wasser neutralgewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde bei 110°C innerhalb von 24 Stunden getrocknet (Auswaage 149 g). Abschließend wurde unter Luft bei 500°C in 5 Stunden das im Zeolithen noch vorhandene Template abgebrannt (Kalzinierungsverlust: 14 Gew.-%).
- 25 Das reinweiße Produkt hatte nach naßchemischer Analyse einen Ti-Gehalt von 1,5 Gew.-% und einen Restgehalt an Alkali (Kalium) unterhalb von < 0,01 Gew.-%. Die Ausbeute (auf eingesetztes SiO₂ gerechnet) betrug 97 %. Die Kristallitgröße lag bei ca. 0,1 - 0,15 µm und das Produkt zeigte im IR typische Banden bei 960 cm⁻¹ und 550⁻¹.
- 30

Beispiel 2

- 35 Zur Imprägnierung mit Europium wurde zunächst aus 0,522 g Europium(III)-chlorid und 50 g Ammoniaklösung (25 Gew.-% in Wasser) unter Rühren bei Raumtemperatur eine weiße Suspension hergestellt. In einem Rundkolben wurden 30 g des frisch hergestellten Titansilikalits aus Beispiel 1 in 130 g deionisiertem Wasser suspendiert. Dazu gab man die Gesamtmenge der vorbereiteten Eu-Ammoniak-Suspension und rührte für den Verlauf einer Stunde im Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur unter Normaldruck. Abschließend wurde die Suspension bei 60°C unter Vakuum (19 mbar) eingedampft und getrocknet. Das weiße Produkt wurde direkt zur
- 45 Reduktion weiterverwendet.

10

In einem Labordrehrohrofen (Quarzglas, Durchmesser 5 cm, Länge der Heizzone 20 cm) wurden 20 g des Eu-imprägnierten Produktes innerhalb von 90 min. bei einer Temperatur von 50°C mit einer Gas-mischung aus 20 l/h Stickstoff und 1 l/h Wasserstoff bei einer 5 Drehzahl des Ofens von 50 U/min reduziert.

Das fertige Produkt war von heller Farbe. Der Europiumgehalt wurde naßchemisch zu 0,69 Gew.-% bestimmt.

10 Beispiel 3

Mit dem Katalysator aus Beispiel 2 wurde in einer Druck-Apparatur unter Explosionsschutz die Umsetzung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasserstoffperoxid in Suspensionsfahrweise bei 25 - 30°C 15 untersucht.

Dazu wurden in den Druckreaktor 0,1 g Katalysator in 10 ml Methanol als Lösungsmittel suspendiert und bei Raumtemperatur mit 0,1 l/min Wasserstoff für die Dauer von 30 min behandelt. Danach 20 wurden auf den Reaktor 40 bar Stickstoff aufgepreßt und druck-geregelt 10 ml/min Wasserstoff sowie 100 ml/min Sauerstoff für die Dauer von 4,5 Stunden eindosiert.

Im Reaktionsaustrag wurden mittels Jodometrie 0,44 Gew.-% Wasserstoffperoxid titrimetrisch bestimmt. 25

Beispiel 4

Dieses Beispiel erläutert die einstufige Herstellung von 30 Propylenoxid (PO) aus Propen, Wasserstoff und Sauerstoff an dem nach Beispiel 1 und 2 hergestellten Katalysator mit Methanol/Wasser als Lösungsmittel.

In einem Glasdruckreaktor wurden in 60 ml Methanol als Lösungsmittel 2 g Katalysator aus Beispiel 2 unter ständigem Rühren suspendiert. Bei 50°C und einem Druck von 5 bar wurde sodann ein Gasgemisch aus 5 l/h Propen, 0,25 l/h Wasserstoff, 1 l/h Sauerstoff und 0,5 l/h Stickstoff eingeleitet. 35

40 Im Abgasstrom (6,8 l/h) wurden gaschromatographisch über einen Zeitraum von 21 Stunden Analysen zum PO-Gehalt durchgeführt. Nach 7 h lagen die PO-Werte bei 71 ppm, nach 11 h bei 178 ppm, nach 13 h bei 240 ppm und nach 19 h bei 280 ppm.

11

Propan wurde über den gesamten Zeitraum konstant mit 0,22 Vol-% gemessen und entspricht damit dem im eingesetzten Propan vorliegenden Pegel an Verunreinigung.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Oxidationskatalysator auf Basis von Titan- oder Vanadium-
5 silikaliten mit Zeolith-Struktur, gekennzeichnet durch einen
Gehalt von 0,01 bis 20 Gew.-% an einem oder mehreren Lanthanoidmetallen aus der Gruppe Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Prometium, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium.
- 10 2. Oxidationskatalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lanthanoidmetalle jeweils in mindestens zwei verschiedenen Bindungsenergiezuständen vorliegen.
- 15 3. Oxidationskatalysator nach Anspruch 2 mit einem Gehalt von 0,01 bis 20 Gew.-% Europium, dadurch gekennzeichnet, daß das Europium in zwei oder drei verschiedenen Bindungsenergiezuständen vorliegt.
- 20 4. Oxidationskatalysator nach den Ansprüchen 1 bis 3 mit einem zusätzlichen Gehalt an einem oder mehreren Elementen aus der Gruppe Eisen, Kobalt, Nickel, Rhenium, Silber, Gold, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin.
- 25 5. Oxidationskatalysator nach den Ansprüchen 1 bis 4 mit einem molaren Verhältnis von Titan und/oder Vanadium zur Summe aus Silicium plus Titan und/oder Vanadium von 0,01 : 1 bis 0,1 : 1.
- 30 6. Verfahren zur Herstellung eines Oxidationskatalysators gemäß den Ansprüchen 2 bis 5 durch Imprägnieren oder Umsetzen von Titan- oder Vanadiumsilikaliten mit Zeolith-Struktur mit Salzlösungen oder Chelatkomplexen der Lanthanoidmetalle, dadurch gekennzeichnet, daß man im Anschluß an die Imprägnie-
35 rung bzw. Umsetzung durch geeignete reduzierende oder oxidierende Bedingungen die erforderliche Verteilung der Bindungsenergiezustände der Lanthanoidmetalle einstellt.
7. Verfahren zur Herstellung eines Oxidationskatalysators nach
40 Anspruch 6 durch Imprägnieren mit Salzlösungen der Lanthanoidmetalle in höheren Oxidationsstufen und anschließende Hydrierung des getrockneten Katalysators in einer Wasserstoffatmosphäre, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrierung bei Temperaturen von 20 bis 120°C durchführt.

13

8. Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen, Wasserstoff und Sauerstoff, dadurch gekennzeichnet, daß man die Olefine heterogenkatalytisch unter Verwendung eines Oxidationskatalysators gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 umsetzt.

5

9. Verfahren zur Herstellung von Epoxiden nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von Wasser durchführt.

- 10 10. Verfahren zur Herstellung von Propylenoxid nach Anspruch 8 oder 9.

11. Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid aus Wasserstoff und Sauerstoff, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung heterogenkatalytisch unter Verwendung eines Oxidationskatalysators gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 durchgeföhrt.

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter national Application No
PCT/EP 97/00011

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B01J29/04 C07D301/10 C01B15/029

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 B01J C01B C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | US 4 853 202 A (KUZNICKI STEVEN M) 1 August 1989 see claims 1,5 | 1,5 |
| Y | --- | 4,6-11 |
| A | EP 0 631 983 A (BASF AG) 4 January 1995 --- | |
| Y | EP 0 469 662 A (ENIRICERCH SPA ;SNAM PROGETTI (IT)) 5 February 1992 see claims 1,3 | 4 |
| Y | EP 0 568 336 A (ARCO CHEM TECH) 3 November 1993 see claims 1,12 | 6-10 |
| P,Y | DE 44 25 672 A (BASF AG) 25 January 1996 cited in the application see claims 1,10 ----- | 11 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 May 1997

Date of mailing of the international search report

22.05.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patenthaus 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 51 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Thion, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter- national Application No
PCT/EP 97/00011

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|---|--|
| US 4853202 A | 01-08-89 | CA 1330431 A AU 623357 B AU 2736188 A DE 3877582 A EP 0372133 A ES 2042770 T JP 2184516 A US 5011591 A | 28-06-94 14-05-92 28-06-90 25-02-93 13-06-90 16-12-93 19-07-90 30-04-91 |
| EP 0631983 A | 04-01-95 | DE 4322022 A | 12-01-95 |
| EP 0469662 A | 05-02-92 | IT 1243772 B AT 128111 T DE 69113163 D DE 69113163 T ES 2077791 T JP 4288029 A US 5409876 A US 5235111 A | 28-06-94 15-10-95 26-10-95 30-05-96 01-12-95 13-10-92 25-04-95 10-08-93 |
| EP 0568336 A | 03-11-93 | US 5262550 A AT 129708 T DE 69300720 D DE 69300720 T ES 2079236 T JP 5009592 A | 16-11-93 15-11-95 07-12-95 11-04-96 01-01-96 18-01-94 |
| DE 4425672 A | 25-01-96 | AU 2982295 A CA 2195574 A WO 9502323 A | 16-02-96 01-02-96 01-02-96 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/00011

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B01J29/04 C07D301/10 C01B15/029

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 B01J C01B C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | US 4 853 202 A (KUZNICKI STEVEN M) 1. August 1989 siehe Ansprüche 1,5 | 1,5 |
| Y | --- | 4,6-11 |
| A | EP 0 631 983 A (BASF AG) 4. Januar 1995 --- | |
| Y | EP 0 469 662 A (ENIRICERCH SPA ; SNAM PROGETTI (IT)) 5. Februar 1992 siehe Ansprüche 1,3 | 4 |
| Y | EP 0 568 336 A (ARCO CHEM TECH) 3. November 1993 siehe Ansprüche 1,12 | 6-10 |
| P,Y | DE 44 25 672 A (BASF AG) 25. Januar 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,10 ----- | 11 |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Ausdrucksform nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Mai 1997

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

22. 05. 97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde:

Europäisches Patentamt, P.B. 9218 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-3040, Tlx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Berechtigter: Bediensteter

Thion, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/00011

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 4853202 A | 01-08-89 | CA 1330431 A | 28-06-94 |
| | | AU 623357 B | 14-05-92 |
| | | AU 2736188 A | 28-06-90 |
| | | DE 3877582 A | 25-02-93 |
| | | EP 0372133 A | 13-06-90 |
| | | ES 2042770 T | 16-12-93 |
| | | JP 2184516 A | 19-07-90 |
| | | US 5011591 A | 30-04-91 |
| ----- | | | |
| EP 0631983 A | 04-01-95 | DE 4322022 A | 12-01-95 |
| ----- | | | |
| EP 0469662 A | 05-02-92 | IT 1243772 B | 28-06-94 |
| | | AT 128111 T | 15-10-95 |
| | | DE 69113163 D | 26-10-95 |
| | | DE 69113163 T | 30-05-96 |
| | | ES 2077791 T | 01-12-95 |
| | | JP 4288029 A | 13-10-92 |
| | | US 5499876 A | 25-04-95 |
| | | US 5235111 A | 10-08-93 |
| ----- | | | |
| EP 0568336 A | 03-11-93 | US 5262550 A | 16-11-93 |
| | | AT 129708 T | 15-11-95 |
| | | DE 69300720 D | 07-12-95 |
| | | DE 69300720 T | 11-04-96 |
| | | ES 2079236 T | 01-01-96 |
| | | JP 6003592 A | 18-01-94 |
| ----- | | | |
| DE 4425672 A | 25-01-96 | AU 2982295 A | 16-02-96 |
| | | CA 2195574 A | 01-02-96 |
| | | WO 9602323 A | 01-02-96 |
| ----- | | | |